



TITLE:

木材表面における樹脂層形成のレオロジー(1)

AUTHOR(S):

則元, 京; 高原, 省吾; 山田, 正

CITATION:

則元, 京 ...[et al]. 木材表面における樹脂層形成のレオロジー(1). 木材研究 : 京都大学木材研究所報告 1965, 36: 23-32

ISSUE DATE:

1965-12

URL:

<http://hdl.handle.net/2433/52977>

RIGHT:

木材表面における樹脂層形成のレオロジー (1)

則 元 京*・高原省吾**・山 田 正*

Misato NORIMOTO*, Shyogo TAKAHARA** and Tadashi YAMADA* : Rheology of formation of resin layer on wood surface. (1)

は じ め に

塗装, 接着, オーバーレイなどの如く木材表面に薄層を形づくる過程ではおもに樹脂の浸潤や硬化に伴う表層附近の変形によつて表層に発生する内部応力が付着性能, 反り, 割れ, 強度などに大きく影響を与えるが, 筆者はさきにレオロジーにおける応力緩和装置を使用してこの内部応力を求め若干の考察を行なつた¹⁾。本報告では, さらに同様の方法によりこの内部応力が乾燥時の湿度によつてどのように変化するかを検討し, また別にレオロジーの動的測定における振り自由振動法を用いて薄い木材試片表面の樹脂硬化過程における剛性率および粘性率の経時変化を測定し内部応力との比較を行なつた。

実 験 方 法

木材試片として内部応力の測定にはヒノキ (*Chamaecyparis obtusa* ENDL.) およびブナ (*Eagus crenata* BLUME) を, また動的測定にはベイヒ (*Cupressus Lawsoniana* MURR.) を使用した。その木取りおよび寸法形状は Fig. 2 に示すとおりである。供試樹脂にはポリウレタン¹⁾, レゾルシノール¹⁾, ポリエステル¹⁾, 塩化ビニリデン, エポキシ, メラミン樹脂を使用した。なお, 試片の調湿は塩の飽和溶液により行なつた。

内部応力の測定: あらかじめ調湿しておいた木材試片をクサリ天秤式片持梁曲げ応力緩和装置の試片保持具に水平に固定し²⁾, 約1時間所定の温湿度にたもつた後試片の上面に樹脂を毛筆で1回塗布する。その厚さは硬化後で凡 20 μ 程度となる。塗布後経時的に変化しながら生じようとするたわみ変形を自由端に負荷したクサリの上下によつて荷重を変化させることによりおさえる。そのときの荷重 P を次式に代入して得られた σ の値を本報では内部応力の目安として採用した。

$$\sigma = \frac{6l}{bh^2} \cdot P \quad \text{①}$$

ここに l, b, h はそれぞれ試片の長さ, 巾, 厚さである。

振り自由振動実験: あらかじめ調湿した試片の長さ方向の両端を Fig. 1 に示す装置³⁾ のチャック C で固定し, 30°C, 75% の温湿度に平衡させた後樹脂を毛筆にて試片の片面に塗布し, 上端チャックに接続する振子を試験片のまわりに回転振動させ, 鏡とランプスケールによつて試片の振動周期および振巾を測定し, 後出の式⑦および⑨を用いて動的剛性率 G' および動的粘性率 η' を求める。流動パラフィンの入ったカップ D は外気を遮断するためのものである。

*木材物理研究部門, Division of Wood Physics

**スミリン合板株式会社, SUMIRIN GOHAN, Ltd.

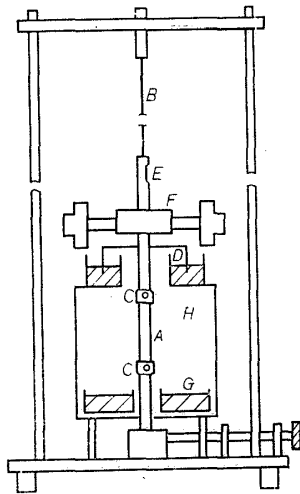


Fig. 1 Experimental Apparatus for measurements of damped free vibration in torsion.

- | | |
|-------------------------|--------------------------|
| A : specimen | E : mirror |
| B : piano wire | F : crossed arm and bobs |
| C : clamps | |
| D : liquid paraffin cup | G : salt solution |
| | H : thermostat |

振り自由振動の測定原理⁴⁾ : Fig. 1 に示す如き系の運動方程式は式②で与えられる。

$$I \frac{d^2 x}{dt^2} + (R_1 + R_2 + R_3) \frac{dx}{dt} + (E_1 + E_2 + E_3)x = 0 \quad (2)$$

ここに x , I は振子の角変位および慣性能率である。 R_1 , R_2 , R_3 は抵抗係数で、それぞれ試片、ピアノ線、パラフィンの粘性率の関数であり、 E_1 , E_2 , E_3 は弾力係数で、それぞれ試片、ピアノ線、パラフィンの剛性率の関数であり式③で示される。

$$R_1 = \frac{bh^3 g\left(\frac{b}{h}\right)}{3l} \cdot \eta', \quad R_2 = \frac{\pi r^4}{2l_p} \cdot \eta'_p$$

$$E_1 = \frac{bh^3 g\left(\frac{b}{h}\right)}{3l} \cdot G', \quad E_2 = \frac{\pi r^4}{2l_p} \cdot G'_p \quad (3)$$

ここに b , h , l , η' , G' はそれぞれ試片の巾、厚さ、長さ、動的粘性率、動的剛性率であり、 r , l_p , η'_p , G'_p はそれぞれピアノ線の半径、長さ、動的粘性率、動的剛性率である。また $g(b/h)$ は試片の形状係数であり、 $b \gg h$ の場合式④で示される。

$$g(b/h) \div 1 - 0.63025 \cdot \frac{h}{b} \quad (4)$$

ここで $R_1 + R_2 + R_3/I = 2\varepsilon$, $E_1 + E_2 + E_3/I = n_2$ と置けば式②の微分方程式の解は次のようになる。

$$x = x_0 e^{-\varepsilon t} \sin(\sqrt{n^2 - \varepsilon^2} t + \varphi) \quad (5)$$

ここに x_0 , φ は初期条件によつて定まる定数である。試片およびパラフィンがない場合の周期を T_1 , 試片がなくパラフィンがある場合の周期を T_2 , 試片およびパラフィンのある場合の周期を T_3 とすれば、 $T_1 \div 2\pi / \sqrt{\frac{E_2}{I}}$, $T_2 \div 2\pi / \sqrt{\frac{E_2 + E_3}{I}}$, $T_3 \div 2\pi / \sqrt{\frac{E_1 + E_2 + E_3}{I}}$ であり、 E_1 および E_3 は次式で示される。

$$E_1 \div \frac{4\pi^2 I}{T_3^2} - E_2 - E_3, \quad E_3 \div \frac{4\pi^2 I(T_2^2 - T_1^2)}{T_1^4} \quad (6)$$

ここに $T_1 \approx T_2$ であるので $E_3 \approx 0$ となり、したがつて試片の動的剛性率 G' は次式で与えられる。

$$G' = \frac{3l}{bh^3 g\left(\frac{b}{h}\right)} \left(\frac{4\pi^2 I}{T_3^2} - \frac{\pi r^4 G'_p}{2l_p} \right) \quad (7)$$

次に式⑤において減衰振動の振巾を $x_1, x_2, \dots, x_n, \dots$ とすれば, $\ln x_1 - \ln x_{2n-1} = n\pi T_3$ であるから次式が求められる。

$$R_1 = 4.606I \frac{\log x_1 - \log x_{2n-1}}{nT_3} - (R_2 + R_3) \quad (8)$$

したがって試片の動的粘性率 η' は次式で与えられる。

$$\eta' = \frac{3l}{bh^3g\left(\frac{b}{h}\right)} \left\{ 4.606I \frac{\log x_1 - \log x_{2n-1}}{nT_3} - (R_2 + R_3) \right\} \quad (9)$$

ここで用いたピアノ線の剛性率は 7.91×10^{11} dynes/cm², 振子の慣性能率は 0.8079×10^5 g·cm² である。

結果および考察

この実験がなされた条件の下で木材表面成層過程に発生する内部応力は大凡次の3つに分類することができるであろう。すなわち, ①塗布時における樹脂と被着材との温度差によつて被着材内部に生ずる温度勾配に基づく内部応力, ②樹脂の被着材中への浸透による被着材の不均一な膨潤に基づく内部応力, ③樹脂の硬化による容積収縮に基づく内部応力である。①では温度差, 樹脂の被着材中への浸透深さ および速度が影響し, ②では樹脂の膨潤能力が問題になる。③では樹脂のガラス転移温度と弾性率, 残留溶剤または可塑剤の可塑化効果などが支配的な因子となる⁵⁾⁶⁾⁷⁾。

樹脂を木材試片に塗布すると, まず①および②の内部応力が発生し木材を反らせようとする。①は塗布する樹脂温度が被着材の温度より低い場合には塗布面側が凹になるように反らせようとする力であり, 本報ではこの方向にはたらく力を便宜的に正と定める。すると②は試片の塗布面側の膨潤が著しいために負の力として現われることになる。一般に②は①よりも大であるため最初から負の応力が発生する。つづいて樹脂は溶剤の揮発(溶剤型樹脂), 冷却(熱溶融型樹脂), 化学反応(熱硬化型樹脂)などによつて硬化収縮を始め正の応力が発生し始めるが, 樹脂の粘性率が低く流動性が十分な間は分子間のすべりによつてこの応力は消失する。しかしさらに硬化が進み粘性率が高くなると分子の部分運動は可能であつても全体としての運動はできなくなる。ここに現われるひずみがエントロピー弾性ひずみである。樹脂のガラス転移温度が実験温度に等しくなると分子の部分運動すら凍結され, 樹脂の弾性率および粘性率は急激に上昇してガラス状態になる。以後生じるひずみがエネルギー弾性ひずみであり, 生じるひずみが小さいにもかかわらず樹脂の弾性率が非常に高いために発生する内部応力は大きく現われる。樹脂の硬化がさらに進むと今度は逆に応力が若干減少し始める。これは樹脂の収縮が木材によつて拘束されているために, 発生している引張応力が緩和してくるためと考えられる。以下個々の樹脂について考察を行なう。

レゾルシノール樹脂: レゾルシノール樹脂は2価のフェノールであるレゾルシノールとホルムアルデヒドの縮合反応によつて硬化する熱硬化性の樹脂であり, 容積の収縮として溶剤の揮発および縮合重合による末端基の減少などが考えられる。Fig. 2 をみるとはじめは②の内部応力が大きく現われるが, これは溶剤として含まれる水に起因するものと思われる。これに対応して動的剛性率は樹脂塗布前(左端における値)に較べてかなり減少を示している。この剛

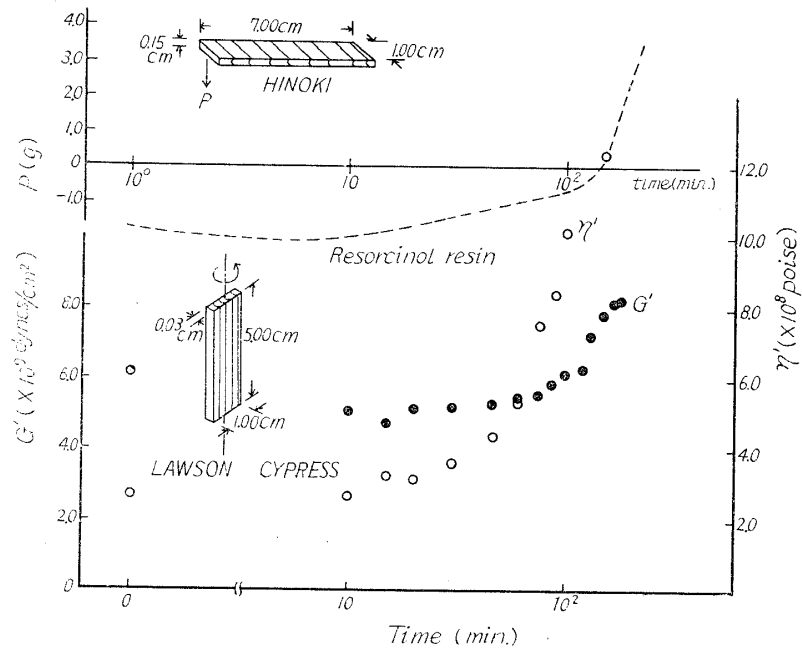


Fig. 2 Bowing forces P , dynamic rigidity G' and dynamic viscosity η' in process of surface layer formation on wood at 30°C and 75% R. H.

性率の減少は水分子の浸入によつて材の含水率が急激に増加したためと考えられる。一方③の内部応力は時間とともにかなり大きく現われてくる。一般に溶剤の揮発による樹脂では発生する内部応力が大きいといわれており、この樹脂でも溶剤の揮発による容積の収縮が内部応力に大きく影響しているものと思われる。これに対応して動的剛性率および動的粘性率も内部応力と同様の増加を示している。

ポリエステル樹脂：ポリエステル樹脂は熱硬化性の樹脂に属し、重合によつて硬化する。溶剤の揮発は全くないので内部応力の発生原因として考えられるのはおもに熱ひずみと重合に

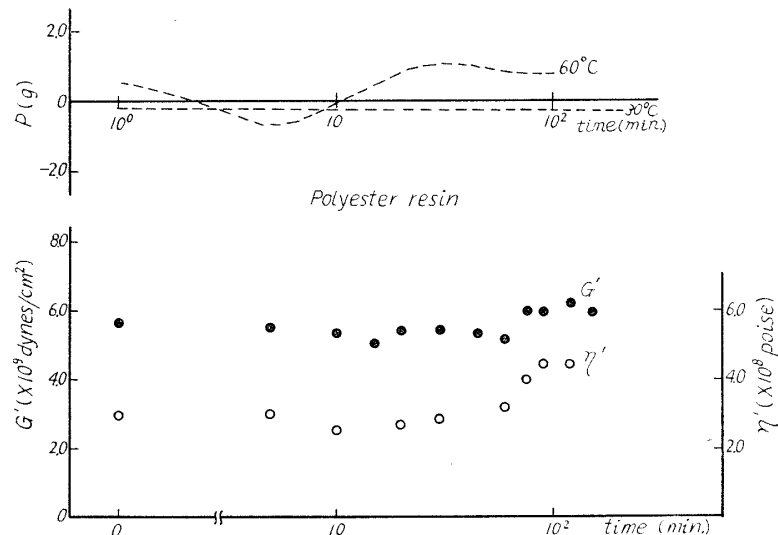


Fig. 3 Bowing forces P , dynamic rigidity G' and dynamic viscosity η' in process of surface layer formation on wood at 30°C and 75% R. H.

よる容積収縮である。Fig. 3 をみると内部応力はほとんど発生しておらず、これに対応して動的剛性率および動的粘性率も長時間側で若干の増加がみられてもほとんど変化がない。これはポリエステル樹脂が熱硬化性の樹脂であるために 30°C では硬化が十分起こらないためと思われる。一方 60°C における内部応力の経時変化をみると、①、②および③の応力と樹脂硬化後の応力緩和が明確に現われている。ここに①の応力が現われたのは②の応力が小さいためであり、また③の内部応力値は溶剤揮発型の樹脂に較べて非常に小さい値を示している。

塩化ビニリデン樹脂：塩化ビニリデン樹脂は熱可塑性樹脂に属し溶剤の揮発によつて硬化するもので、被着材として多孔質の木材を使用した場合には硬化が比較的短時間でなされる。また溶剤揮発型の樹脂では硬化収縮によつて発生する内部応力が非常に大きく現われることが知られている。

Fig. 4 に各湿度における内部応力の経時変化を示す。最初②の内部応力が大きく現われるが、これは水分による被着材表層の膨潤に起因しその現われ方に各湿度によつて規則性はみられない。引きつづく樹脂の硬化過程で、力 $P=0$ の横軸を切る点での時間は膨潤によつて発生した内部応力値によつてかなり影響され、一般に膨潤による内部応力が大きく現われるものほど長時間側に移動する。③の最大内部応力はいずれも30~40分に発生し、その値は一般に湿度の増加とともに若干減少しているが、これは硬化樹脂層に保有されている水分の量によるものと考えられる。すなわち高湿度のものは低湿度のものに較べてその増加水分量だけ樹脂層の膨潤による収縮ひずみの緩和が大きく現われてくるためであろう。また時間が40分より長くなると逆に応力が減少するが、これは先に述べた樹脂層に発生している引張応力の緩和によるものであろう。

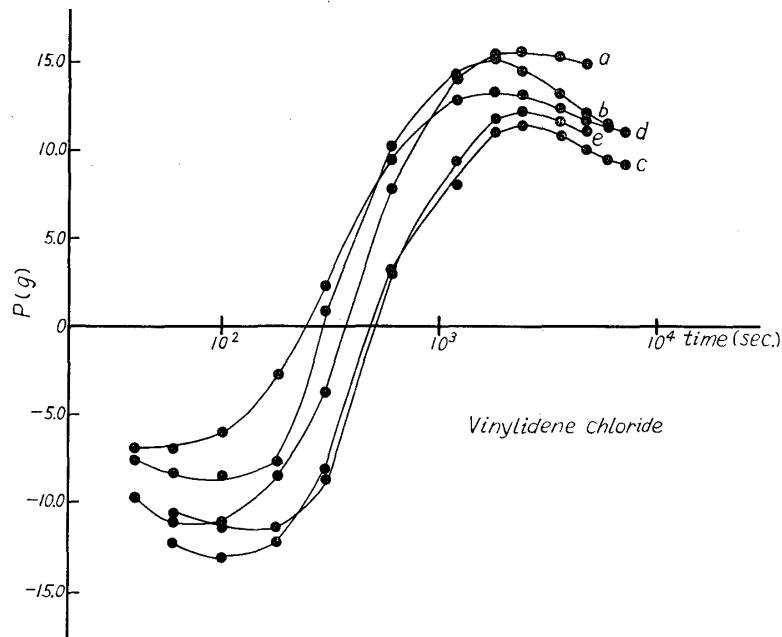


Fig. 4 Effect of relative humidity on bowing forces from surface layer formation on BUNA wood at 60°C .

a : 3% R.H. b : 10% R.H. c : 30% R.H. d : 50% R.H. e : 75% R.H.

ポリウレタン樹脂：ポリウレタン樹脂はイソシアネートとアルコールが付加重合によつてウ

レタン結合を繰返して高分子化する熱硬化性の樹脂で、容積の収縮としてポリエステル樹脂で考えられた外に シンナーの揮発によるものが追加される。Fig. 5 をみると②の内部応力が発生しているが非常に小さい。これに対応して動的剛性率も少し減少を示している。③の内部応力は非常に遅れて発生し始め、これに対応して動的剛性率および動的粘性率も長時間側で増加し始める。30°C に較べて 60°C では 重合反応が容易に起こるため ③の内部応力は短時間で発生し始め、またその値も非常に小さい。

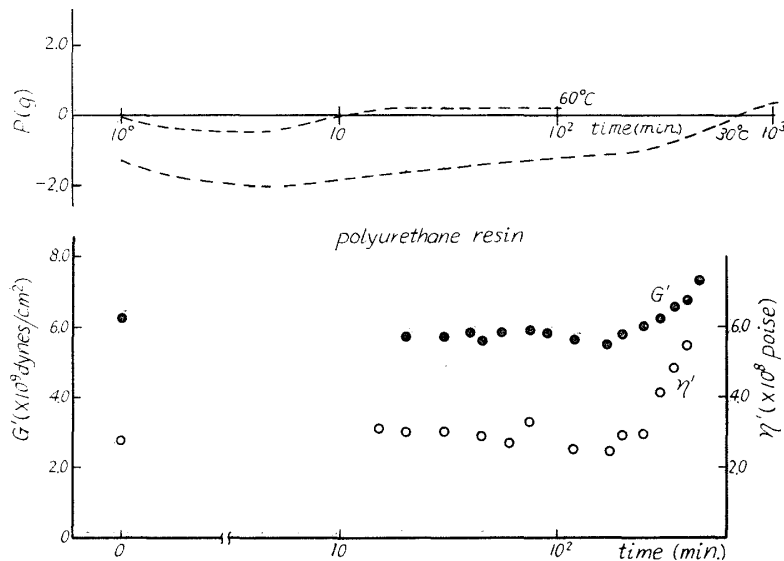


Fig. 5 Bowing forces P , dynamic rigidity G' and dynamic viscosity η' in process of surface layer formation on wood at 30°C and 75% R. H.

Fig. 6 に各湿度における内部応力の経時変化を示す。湿度3%において①の内部応力が明確に現われてくるが、これは湿度3%において素材の弾性率が高湿度のものに較べて高く、そのため熱収縮によるひずみが高湿度のものと同しくても発生する内部応力が大きく現われてくるためと思われる。一方③の応力をみると、湿度10%~50%のものでは内部応力が非常に小さ

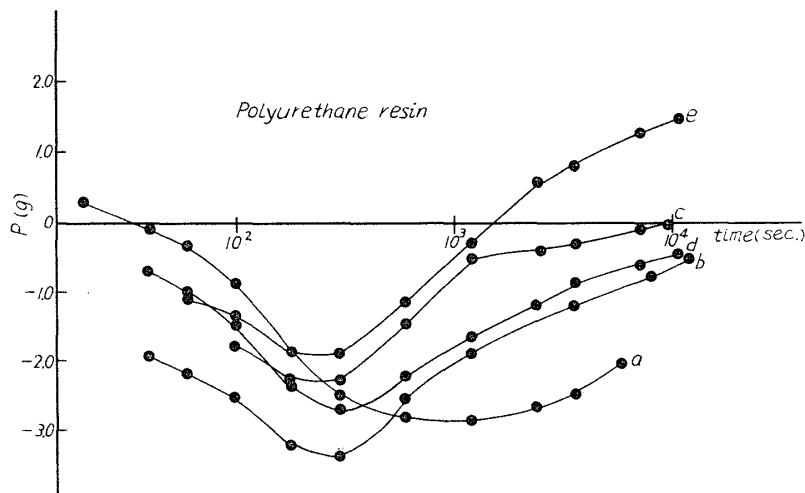


Fig. 6 Effect of relative humidity on bowing forces from surface layer formation on BUNA wood at 60°C.

a : 3% R. H. b : 10% R. H. c : 30% R. H. d : 50% R. H. e : 75% R. H.

くほとんど0に近いが、湿度75%では正に、湿度3%では負にそれぞれ現われる。湿度75%では膨潤して後における素材の収縮が小さく、したがって樹脂の硬化収縮がより大きくなつて界面での内部応力が正に現われ、また湿度3%では反対に膨潤後の素材の収縮が大きく、樹脂の収縮に勝るために負に現われたものと思われる。湿度10%~50%では両者がほぼ均衡をたもつために内部応力が小さく現われたものと考えられよう。

エポキシ樹脂：エポキシ樹脂はビスフェノールにエピクロルヒドリンを作用させて得られる縮合物で、ポリアミンを硬化剤として加えると常温で硬化する。

Fig. 7 に硬化過程における内部応力と動的剛性率の経時変化とときにゴムエポキシ樹脂（ハマタイト F-1）について得た内部応力を示す。エポキシ樹脂は硬化による容積収縮が小さいとされており、図からも明らかなように容積収縮による応力は非常に小さく、それに対応して動的剛性率も同様の挙動をとる。ゴムエポキシ樹脂では少し②の応力が発生するが樹脂硬化後ほとんど③の応力は現われてこない。

メラミン樹脂：メラミン樹脂は熱硬化性の樹脂で、メラミンとホルムアルデヒドの縮合反応によつて硬化する。

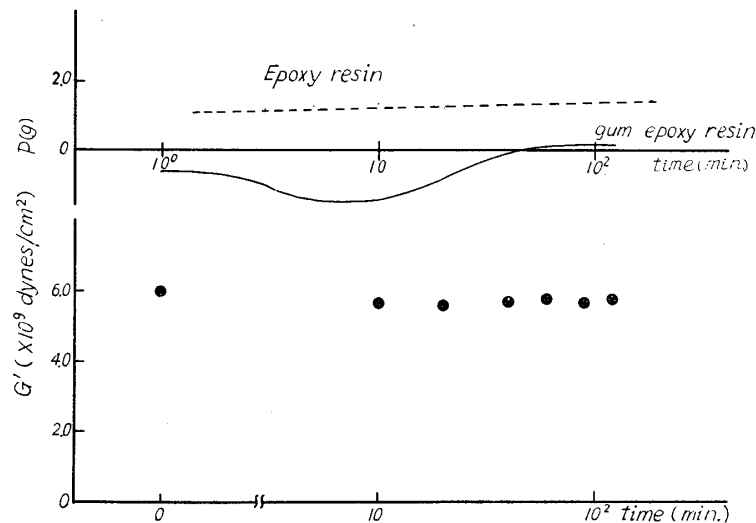


Fig. 7 Bowing forces P and dynamic rigidity G' in process of surface layer formation on wood at 30°C and 75% R. H.

Fig. 8 に各湿度における内部応力の経時変化を示す。樹脂塗布後約5分までの挙動をみると、湿度3%~30%のものと湿度50%、75%ではかなり異なることがわかる。つまり湿度3%~30%では他の樹脂と同様の挙動をとるが、湿度50%および75%では樹脂塗布後急激に負の応力が大きく現われ、その後約1分ぐらいまで負の応力は一たん減少し、その後再び増加を始め塗布後約3分で極小値を示す。一方③の応力は湿度50%で最も大きく現われ、湿度75%では樹脂硬化後の緩和が著しいために湿度3%~30%のものと同様内部応力はほとんど発生してこない。

最後に荷重 P より樹脂の収縮に基づく内部応力値 σ を算出する近似式について考える。巾、厚さ、長さがそれぞれ b , h , l の片持梁に M_1 なるモーメントが働いたとする。この場合自由端から $x(0 \leq x < l)$ の距離にある点での撓み $y(x)$ は次式で与えられる。

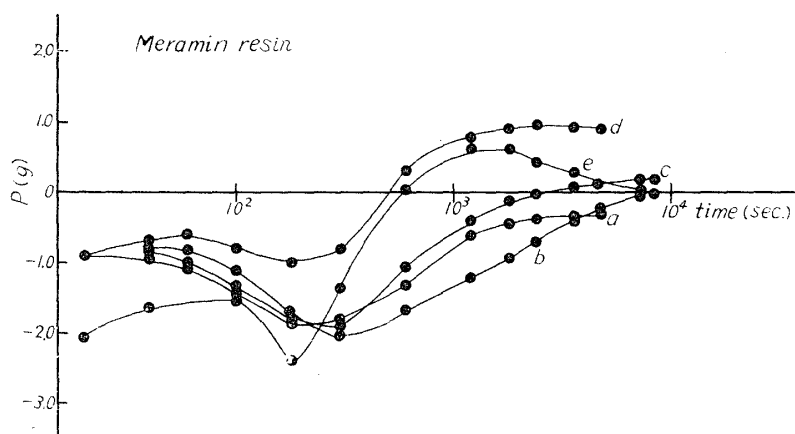


Fig. 8 Effect of relative humidity on bowing forces from surface layer formation on BUNA wood at 60°C.

a : 3% R. H. b : 10% R. H. c : 30% R. H. d : 50% R. H. e : 75% R. H.

$$y(x) = \frac{M_1}{2EI} (x-l)^2 \quad (10)$$

ここに E , I は弾性係数および慣性能率である。また別に自由端において P なる集中荷重が加わった場合の $x(0 < x \leq l)$ における撓み $y(x)$ は次式で与えられる。

$$y(x) = \frac{M_2 l^2}{3EI} \left(1 - \frac{3x}{2l} + \frac{x^3}{2l^3} \right) \quad (11)$$

ここに $M_2 = Pl$ である。この報文では樹脂の収縮によつて M_1 なるモーメントが発生するものと考え、それによつて生じた x 軸上の任意の点の撓み $y(x)$ を全くおさえるに要する自由端に加えた荷重 P から樹脂の収縮に基づく相当内部応力 σ を求めようとした。そこで式⑩と⑪の $y(x)$ を等しく置いて M_2 と M_1 の比 m を求めると次式のようなになる。

$$m = \frac{M_2}{M_1} = \frac{3}{2} \frac{(l-x)^2}{\left(l^2 - \frac{3}{2}lx + \frac{1}{2}x^3 \right)} \quad (12)$$

式⑫から明らかなように m は $x \rightarrow 0$ のとき 1.5 に $x \rightarrow l$ のとき 1 にそれぞれ近づく。したがつて M_1 による内部応力値はもし中立軸が中心にあるものと仮定すれば $6lp/bh^2$ と $4lp/bh^2$ の間にある。もし本実験において自由端固定の条件がみたされるときは応力が式①で求められる値の 2/3 になることになるが、撓みが小さいときには此の点について検討の余地があるのでここでは内部応力の近似式として便宜的に式①を用いた。因みにさきに二三の樹脂について得た結果では $x=0$ における負荷によつて、軸上の任意の点の撓みは 1/100mm の精度で測定することができなかつた。もし $x=0$ における撓みを 0 にすることによつて $y(x)$ が 0 にならない場合には $x=0$ で $y(0)=0$ の条件より $M_1 = \frac{2}{3}pl$ となり、したがつて内部応力は次式で求められる。

$$\sigma = \frac{4l}{bh^2} \cdot P \quad (13)$$

式①によつて近似的に求めた樹脂の収縮による内部応力値を Table 1 に示す。表から明ら

Table 1 Maximum stress during forming thin resin layer on wood surface.

resin	adherend	temp. (°C)	R. H. (%)	$\sigma_{max.}$ (kg/cm ²)
resorcinol	HINOKI	30	75	6.63
vinylidene chloride	BUNA	60	3	18.41
			10	17.94
			30	13.45
			50	15.69
			75	14.40
polyurethane	BUNA	60	3	-2.36
			10	-0.59
			30	-0.06
			50	-0.53
			75	1.71
epoxy	HINOKI	30	75	2.84
melamin	BUNA	60	3	-0.35
			10	0
			30	0.24
			50	1.12
			75	0.71

かなようにレゾルシノールおよび塩化ビニリデン樹脂などの溶剤の揮発を含む樹脂では化学反応のみで硬化する樹脂、たとえばエポキシ樹脂などに較べて大きな内部応力値を示す。また本実験で求めた樹脂の収縮による応力は変形量より求められているものより小さい値を示しているが、この原因として、1つには中立軸が中心にあるものと仮定した点にもあると思われるが、おもに樹脂層形成過程中変形を常に一定にたもっているために樹脂および木材表層において化学緩和が生じているためと考えられる。

要 約

本報告では応力緩和法によつて木材表面成層過程に発生する内部応力の経時変化を求め、その内部応力に与える乾燥時の湿度の影響について調べ、また別に振り自由振動法を用いて樹脂硬化過程における樹脂塗布材の動的剛性率および動的粘性率の変化を求め、内部応力との比較を行なつた。結果を要約すると次のごとくである。

①木材表面成層過程に生ずる力は樹脂塗布直後樹脂と木材の温度差によつて正（木材の温度が樹脂温度より高い場合塗布面側に反ろうとする力）に現われ、続いて樹脂による木材の膨潤によつて負に変化し、その後樹脂の硬化収縮に伴つて正に転じる。さらに樹脂の硬化が十分進むと内部応力の緩和によつて力は若干減少を示す。動的測定で求めた動的剛性率および動的粘性率の経時変化は内部応力の挙動に非常によく対応する。

②水を含有する樹脂、たとえば塩化ビニリデンおよびレゾルシノール樹脂では膨潤による内部応力が非常に大きく現われる。また塩化ビニリデンおよびレゾルシノール樹脂等の溶剤の揮発を含む樹脂では一般にポリエステルおよびエポキシ樹脂等の化学反応のみで硬化するものに

比較して収縮による内部応力が大きく現われる。

③塩化ビニリデン樹脂では乾燥時の湿度が高いほど発生する収縮応力は小さく現われるが、これは樹脂の保有水分による緩和によつて説明される。ポリウレタン樹脂では湿度10%~50%を境に収縮応力が湿度75%では正に湿度3%では負に現われるが、これは樹脂の収縮に較べて木材の収縮が大きく影響するものと思われる。またメラミン樹脂では短時間側での挙動に特異な傾向がみられる。

Summary

In this experiment the internal stresses produced during forming the thin resin layer on wood surface were measured by the same method as shown in previous paper¹⁾ and the effect of relative humidity on these stresses was investigated. Further, the changes of the dynamic rigidity and dynamic viscosity were also measured with the aid of the method of damped free torsional vibration and compared with the internal stresses. The results obtained are shown in Figs. 3~8 and Table 1, and summarized as follows.

1) When temperature of a resin applied to a surface of specimen was lower, the stress occurred had positive value—this means that the wood specimen concaves on coated side—and this seems to be attributed to temperature gradient arisen in wood due to temperature difference between resin and wood. Subsequently the stress changed immediately to negative value, and dynamic properties also decreased slightly. This seems to result from swelling of wood due to penetration of resin into wood. As resin set, dynamic properties increased and the stress began to increase and again had positive value. When resin set completely, the stress decreased a little for relaxation of internal stress existing in resin film.

2) The internal stress due to shrinkage of resin film decreased generally with increasing relative humidity in vinylidene chloride resin. And in polyurethane resin this stress had negative value at low relative humidity and positive value at high relative humidity.

3) The internal stress due to swelling of wood occurred remarkably in resins holding water such as vinylidene chloride or resorcinol resin. The internal stress due to shrinkage of resin film occurred more markedly in resins setting by loss of solvent such as vinylidene chloride than in resins setting by chemical change only such as polyester or epoxy resin.

文 献

- 1) 則元, 山田, 木材工業, **20**, No. 3, 16 (1965).
- 2) 則元, 山田, 木材研究, No. 35, 44 (1965).
- 3) HEYBOER, J, DEKKING, P., and A. J. STAVERMAN, Proc. 2nd. Intern. Congr. on Rheology, 123 (1954).
- 4) 中川鶴太郎, レオロジー, 岩波全書, 85 (1960).
- 5) 井上幸彦, 塗料及び高分子, 誠文堂新光社, 259 (1963).
- 6) BIKERMAN, J. J., The Science of Adhesive Joints, Academic Press, New York, (1961).
- 7) EIRICH, F. R., Rheology, Vol. 3, Academic Press, New York, (1960).